

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-055717

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
H01G 9/038
H01M 10/39
H01M 10/40

(21)Application number : 08-211347

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 09.08.1996

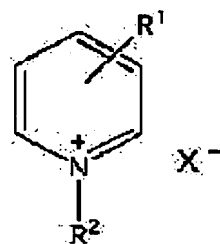
(72)Inventor : YAMADA SHINICHIRO
AKASHI HIROYUKI
TAKAHASHI KENICHI
TANAKA KOICHI

(54) FUSION SALT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high performance, long reliability, and superior safety by employing a fusion salt material made of a lithium salt and a pyridium based compound as an electrolyte of an electrochemical device such as battery and electric double-layer capacitor or the like.

SOLUTION: This fusion salt material is made of a lithium halide or per-chloride salt and the like and a pyridium based compound having an ion isolation group, making a uniform, non-crystal mixing state. This material is liquid or viscous elastic body at room temperature or a temperature range slightly higher than the room temperature and has high conductivity by degree of many carrier-ion and high ion movement. In particular, since alkyl pyridium tetra boride is liquid in a room temperature range, its use is preferable. In the formula, X⁻: BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, SCN⁻, Cl⁻, Cr⁻, CF₃COO⁻, N(CF₃CO₂)₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, CH₃COO⁻, or R¹, R²: alkyl group, alkenil group alkynil group, cyclo alkyl group, aryl group, and hydrogen atom.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55717

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06			H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 G 9/038			H 0 1 M 10/39	D
H 0 1 M 10/39			10/40	A
10/40			H 0 1 G 9/00	3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-211347

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月9日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山田 心一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 高橋 賢一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

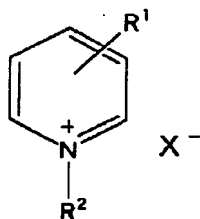
(54) 【発明の名称】 熔融塩材料

(57) 【要約】 (選択図なし)

【課題】 電池、電気二重層キャパシタ、その他電気化学的デバイスの電解質として、高性能であり、長期信頼性、及び安全性に優れた熔融塩材料を提供する。

【解決手段】 リチウム塩と化式1で示されるピリジニウム系化合物とからなる熔融塩材料。

【化1】



(但し、X⁻は、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、SCN⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CF₃COO⁻、N(CF₃(SO₂)₂)⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CH₃COO⁻等の化合物であり、R¹、R²は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基または水素原子である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩とビリジニウム系化合物とからなることを特徴とする溶融塩材料。

【請求項2】 上記ビリジニウム系化合物がアルキルビリジニウムの四フッ化ホウ化物であることを特徴とする請求項1記載の溶融塩材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、電気二重層キャパシタ、その他の電気化学的デバイスの材料として用いられる電解質材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、顕著になっている。即ち、電池の電子機器内への収納、エレクトロニクス素子と回路との一体化などに伴って、電池の小型化、軽量化が要望されており、更には高エネルギー密度を有する電池が要望されている。更に、カムコーダー、携帯用通信機器、ラップトップコンピューター等の各種小型電子機器の小型化、軽量化に伴い、それらの駆動用電源としての高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっており、それらの研究、開発が盛んに行われている。

【0003】ところで、従来、電気化学反応を利用した電池、電気二重層キャパシタ、エレクトロルミネッセンス素子等の電気化学デバイスの電解質としては、一般的に、液体電解質、特に非水（有機）電解液にイオン性電解質塩を溶解させたものが用いられていた。しかし、従来の液体状態の電解質は、電極物質の溶出、溶媒の揮発、また引火性などの安全性の問題を抱えていた。

【0004】そこで、上記問題を解決するため、具体的には長期信頼性を向上させるために多くの検討が行われている。

【0005】その一つとして、荷電した原子または原子集団からなるイオン性物質である溶融塩について研究が行われている。特に、室温域で液体状態である室温溶融塩は、その取扱い易さや優れたイオン伝導性を有することから、開発が望まれている。そして、電気化学的デバイスの電解質として溶融塩を用いた場合の一番の長所としては、高いイオン伝導性、また、溶媒を含まない故引火性がない等の高い安全性が挙げられる。

【0006】例えば、ブチルビリジニウムクロライドと塩化アルミニウムとの溶融塩が常温以下の室温溶融塩となることは知られており、更に、特開平3-225775号公報においては、この溶融塩を電池に応用することが開示されている。しかしながら、上記溶融塩は、電気化学的な安定性（電位窓が狭い）や激しい化学的な性質（強酸性あるいは強塩基性）等により取扱いが非常に難しい。

【0007】また、非水電解液系で広く研究されているリチウム系についても、 $\text{LiCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{LiNO}_3$ 系、 $\text{LiF}-\text{LiOH}$ 系、 $\text{LiClO}_4-\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 系等が報告されているが、共晶点が室温域よりかなり高く、イオン導電率さえ測定されていない。最近になって、 $\text{LiI}-\text{LiOAc}-\text{LiClO}_4$ 系も報告されたが、未だイオン導電性が低く、検討の余地が多分に残されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような問題点を解決するために提案されたものであり、電池、電気二重層キャパシタ、その他電気化学的デバイスの電解質として、高性能であり、長期信頼性、及び安全性に優れた溶融塩材料を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る溶融塩材料は、リチウム塩とビリジニウム系化合物とからなることを特徴とする。

【0010】この溶融塩材料は、イオン性物質のみからなり、室温あるいはそれより若干高い温度域では液体あるいは粘弾性体であり、多くのキャリアイオン及び高いイオン移動度が実現した系であるため、高いイオン導電性を発現するものである。このように、この溶融塩材料は、イオン伝導機構が従来の溶液系電解質と根本的に異なり、電池、電気二重層キャパシタ、その他電気化学的デバイスの電解質として、高性能であり、長期信頼性、安全性に優れる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る溶融塩材料について詳細に説明する。

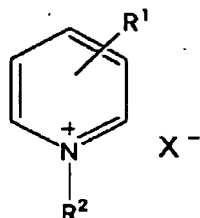
【0012】本発明に係る溶融塩材料は、リチウム塩とイオン解離性の基を有するビリジニウム系化合物からなり、均一な非晶質（アモルファス）な混合状態を実現する溶融塩であることを特徴とする。

【0013】上記リチウム塩としては、リチウムのハロゲン化物、リチウムと過塩素酸との塩、リチウムとハロゲンを含む化合物との塩、リチウムとイミド系との塩、硫酸リチウム塩、硝酸リチウム塩、リン酸リチウム塩等の多くの汎用電解質塩が挙げられる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CF_3COOLi 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiNO_3 、 LiSO_4 、 CH_3COOLi 等がある。

【0014】一方、上記ビリジニウム系化合物としては、化1式に示される化合物が挙げられる。

【0015】

【化1】



(但し、X⁻は、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、SCN⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CF₃COO⁻、N(CF₃(SO₂)₂)⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CH₃COO⁻等の化合物であり、R¹、R²は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基または水素原子である。)

【0016】なお、ピリジン環のN位側鎖としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基や、ビニル基、アリール基等のアルケニル基や、エチニル基、ブチニル基等のアルキニル基や、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基や、フェニル基、トリル基等のアリール基を用いてもよい。

【0017】上記ピリジニウム系化合物としては、例えば、アルキルピリジニウム四ホウ化物、アルキルピリジニウム六フッ化リン等が挙げられ、特に、アルキルピリジニウム四ホウ化物は、室温域においても液体状態であるため、優れた性能を発揮する。

【0018】上記リチウム塩とこれに混合するピリジニウム系化合物の量は、特に限定されないが、それぞれ5～95mol%の範囲内にあることが好ましい。上記リチウム塩の濃度があまりに高すぎる場合には、系中において解離しないリチウム塩が単層として存在し、イオン伝導性を逆に低下させる。また、上記リチウム塩の濃度があまりに低すぎる場合には、系中のキャリアーイオン（リチウムイオン）濃度が低くなるためにイオン伝導性を低下させる。したがって、上記溶融塩材料を電池や電子デバイス等の電解質として用いる場合には、電解質のイオン導電性が最大となるような付近の配合比が好ましい。

【0019】上記リチウム塩とピリジニウム系化合物との混合方法は、乾燥雰囲気あるいは乾燥不活性ガス雰囲気下において、室温あるいは若干の加熱下で両者を攪拌すればよい。作業を効率よく進める上では、若干の加熱下で行うほうが好ましい。

【0020】上述したように、本発明に係る溶融塩材料は、構成物質の全てがイオン性化合物からなるイオン性物質であり、室温或いはそれより若干高い温度域で液体或いは粘弾性体といった非晶質（アモルファス）な状態であり、多くのキャリアーイオン及び高いイオン移動度が実現した系であることから、高いイオン伝導性を発現するものである。したがって、この溶融塩材料は、電池、電気二重層キャパシタ、その他電気化学的デバイスの電解質として、高いイオン伝導性を示す等、高性能で

あり、長期信頼性、安全性に優れる。

【0021】

【実施例】以下、本発明が適用される溶融塩材料について、実施例を挙げて具体的に説明する。但し、本発明は、本実施例に限定されるものではない。

【0022】実施例1

N-ブチルピリジニウム四フッ化ホウ化物（BuPyBF₄）と四フッ化ホウ化リチウム（LiBF₄）とをモル比2：1で、乾燥雰囲気中で攪拌混合することにより、溶融塩材料を得た。

【0023】実施例2

混合モル比を3：1とする以外は、実施例1と同様の方法により溶融塩材料を得た。

実施例3

混合モル比を4：1とする以外は、実施例1と同様の方法により溶融塩材料を得た。

実施例4

N-ブチルピリジニウム四フッ化ホウ化物（BuPyBF₄）とリチウムイミド塩（LiN(CF₃SO₂)₂）とをモル比3：1で、乾燥雰囲気下で攪拌混合することにより、溶融塩材料を得た。

【0024】実施例5

混合モル比を4：1とする以外は、実施例4と同様の方法により溶融塩材料を得た。

比較例1

ヨウ化リチウム（LiI）、酢酸リチウム（LiOAc）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）をモル比5：3：2で、乾燥不活性ガス雰囲気中で加熱攪拌溶融させることにより、溶融塩材料を得た。

【0025】実施例1～実施例5及び比較例1で得られた溶融塩材料のイオン導電率を次の試験方法により測定した。

＜イオン導電率測定方法＞得られた溶融塩材料を直径10mmに打ち抜いたスペーサーの中に試料として封入し、Pt電極を用いた導電率測定セルを用い、電極間の交流インピーダンスを測定した。イオン導電率は、複素インピーダンス解析により求めた。測定装置としては、

ソーラートロン社製SI-1286 エレクトロケミカル インターフェース、SI-1260 インピーダンス/ゲインフェイズ アナライザーを用いた。

【0026】実施例1～実施例5及び比較例1で得られ

た溶融塩材料の室温におけるイオン導電率を表1に示す。

【0027】

【表1】

	溶融塩材料 [mol%]	イオン導電率 [mS/cm]
実施例1	LiBF ₄ /BuPyBF ₄ [33.3mol%/66.6mol%]	0.50
実施例2	LiBF ₄ /BuPyBF ₄ [25.0mol%/75.0mol%]	0.59
実施例3	LiBF ₄ /BuPyBF ₄ [20.0mol%/80.0mol%]	0.90
実施例4	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ /BuPyBF ₄ [25.0mol%/75.0mol%]	1.24
実施例5	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ /BuPyBF ₄ [20.0mol%/80.0mol%]	1.11
比較例1	LiI/LiOAc/LiClO ₄ [50mol%/30mol%/20mol%]	0.12

【0028】表1の結果から、リチウム塩とピリジニウム系化合物とからなる実施例1～実施例5の溶融塩材料は、比較例1に比べ高いイオン伝導率を示していることがわかる。したがって、実施例1～実施例5の溶融塩材料は、電気化学的デバイスの電解質として優れた特性を発揮する。

【0029】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発

明に係る溶融塩材料は、イオン性物質のみからなり、室温あるいはそれより若干高い温度域では液体あるいは粘弾性体であり、多くのキャリアイオン及び高いイオン移動度が実現した系であるため、高いイオン導電性を発現するものである。したがって、本発明に係る溶融塩材料は、電池、電気二重層キャパシタ、その他電気化学的デバイスの電解質として、高性能であり、長期信頼性、安全性を大きく向上させることが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 浩一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内